



2021年5月6日

炭素低温燃焼触媒の開発

— セルフクリーニング型PM_{2.5}燃焼分解除去フィルター —

新居浜工業高等専門学校
生物応用化学科
中山 享

【概要】

300℃以下の低温で集塵された炭素微粉を完全に燃焼分解除去できるセラミックスフィルターを開発した。炭素は大気中660℃以上に置くことで酸化燃焼するが、今回開発した酸化ビスマス粉末に数重量パーセントの酸化タリウムを添加した炭素燃焼触媒を用いた場合は大気下230℃付近で炭素を燃焼できた。この触媒を多孔質セラミックスにコートしたフィルター上に堆積させた炭素微粉が空気気流中230℃の条件下にて完全に燃焼除去できることを確認した。石炭火力発電所の煙道内やディーゼル車のマフラー内の温度のみで、フィルターに集塵されたPM_{2.5}の主成分である炭素微粉を自然に燃焼除去できる画期的技術である。酸化タリウムの300℃以下での爆発的な炭素燃焼技術はすでに特許登録済みで、高価な酸化タリウムから放出された格子間酸素を直ちに補う役割を負う安価な酸化ビスマスとの組み合わせで炭素燃焼温度をさらに低下することができた。

本研究成果は、2021年5月5日(現地英国時間)に英科学誌「サイエンティフィック・リポーツ(Scientific Reports)」の電子版に掲載された。

中国における一次エネルギー供給の70%以上が現在も石炭であり、その石炭を大量に消費する製鉄所や火力発電所が発生源であるPM_{2.5}による環境汚染が、日本を含む近隣国まで巻き込んで大きな社会問題になっている。また、欧米では高エネルギー効率や二酸化炭素排出量抑制などのメリットを持つディーゼル車が主流であり、その排ガス中に含まれるディーゼル排気微粒子状物質(DPM)が人体への悪影響を及ぼすことや環境破壊を引き起こす原因として問題視されている。

工場の排ガスからのPM_{2.5}除去技術は、「フィルター手法(PMを目の細かさの異なる複数フィルターを用いて除去方法)」や「電気的手法(PMに(+)荷電し(-)荷電した液滴を噴霧して除去する方法)」などがあるが、一定時間ごとにクリーニングが必要、システムが複雑であるなど解決すべき大きな課題を抱えている。一方、ディーゼル車の排ガスからのDPM除去技術は、「二酸化窒素酸化法」と「酸化燃焼触媒法」などがあるが、酸化燃焼触媒法では通常600℃以上の排ガスに晒されないとすみ

やかに燃焼しないため、排ガス温度上昇の頻度の少ない市街地走行ではフィルター上に堆積するPMは走行距離と共に増加し、PM堆積に伴う圧力損失の上昇が燃費悪化を引き起こすことが問題となっている。

中山らは、2010年からこれらの環境問題解決のために、PM2.5やDPMをより低温にて分解除去できることが期待されるPM燃焼触媒の探索に取り組んで来た。当初は、Cu、Fe、Mn、希土類元素から構成される複合酸化物(Pr_2CuO_4 / PM燃焼温度 465°C ^[1]、 $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{FeO}_{2.9}$ / PM燃焼温度 409°C ^[2]、 YMnO_3 / PM燃焼温度 395°C ^[3])によるPM低温燃焼化を目指し、 YMnO_3 では 400°C 以下でのPM燃焼を実現した。

同時に、単独酸化物のPM燃焼特性についても調べ、特に安定な酸化物の中で、1酸素原子当たりの標準生成エンタルピーが -131kJ/mol と比較的大きな Ti_2O_3 に注目したところ、図1のように Ti_2O_3 粉末に5wt%炭素(PMの主成分は炭素Cであり、実験ではカーボンブラックを用いた)を混合した試料の示差熱量計DSC測定結果から 300°C 付近で火花発生を伴う爆発的な炭素燃焼に伴う非常にシャープな発熱ピークが観測されることを報告した^[4, 5]。炭素のみ酸化燃焼時の発熱ピーク温度(660°C)より 360°C 低く、 Ti_2O_3 が非常に優れた低温炭素燃焼(酸化)能力を示すことが判明した。加えて、この優れた低温炭素燃焼は Ti_2O_3 の格子内から供給された酸素原子が高活性酸素として炭素酸化燃焼に関与していることを明らかにした。さらに、 300°C 以下の各温度にて等温の熱重量測定を行ったところ、 230°C 付近から炭素燃焼が始まることが観測された。

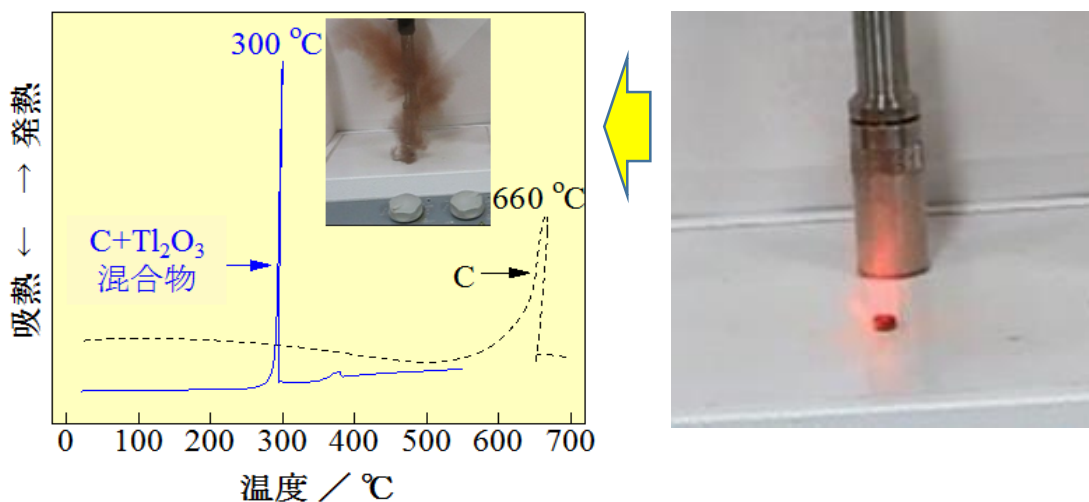


図1 5wt% $\text{C} + \text{Ti}_2\text{O}_3$ 混合物および C 単独のDSC結果。(スパーク発生後に爆発的な炭素酸化燃焼を起こす) ※動画も有り

なお、酸化タリウム($\text{Ti}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ 、タリウムTIIは3価で存在)は、殺鼠剤として知られている硫酸タリウム($\text{Ti}^{\text{I}}_2\text{SO}_4$ 、タリウムTIIは1価で存在)や硝酸タリウム $\text{Ti}^{\text{I}}\text{NO}_3$ など異なり毒劇物に属さない。

今回の成果は、タリウムは希少金属であり Tl_2O_3 単体での利用は現実的でないため、他の金属酸化物との複合化の検討したところ、酸化ビスマス Bi_2O_3 が Tl_2O_3 の格子内酸素供給特性を持つ最も有力な酸化物であることを突き止め、 Tl_2O_3 に比べ安価な点にある。 Bi_2O_3 との複合化で Tl_2O_3 単体の低温炭素燃焼触媒特性をさらに向上できた。 $Tl_2O_3-Bi_2O_3$ 系の炭素燃焼機構を図2に示す。 Bi_2O_3 に少量の Tl_2O_3 が修飾した混合状態で炭素燃焼に使われた酸素の Tl_2O_3 内の格子欠陥は、 Bi_2O_3 内の格子酸素によって速やかに埋め戻すため Tl_2O_3 の炭素燃焼触媒能力は継続的に維持され、さらに Bi_2O_3 が持つ高酸素脱離特性が Tl_2O_3 の炭素燃焼性を高めている。

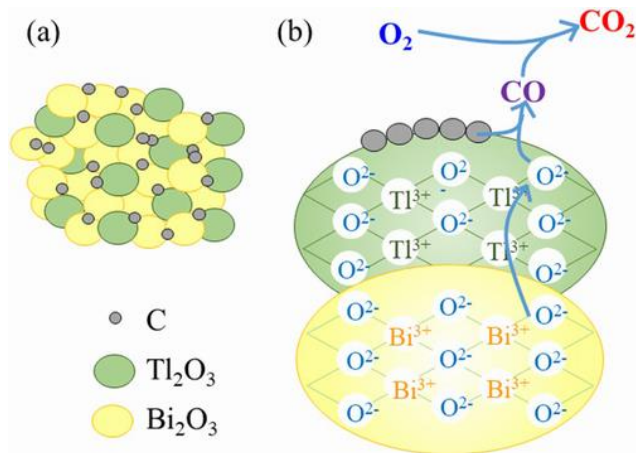


図2 (a)炭素 C(14nm)および Tl_2O_3 (0.5 μm)- Bi_2O_3 (3 μm)混合物状態、(b) Tl_2O_3 修飾 Bi_2O_3 ベースの炭素燃焼触媒と炭素酸化燃焼中のその酸素移動メカニズムの概略図。

図3のように Tl_2O_3 系の低温炭素燃焼触媒をコーティングした多孔質アルミナセラミック上に炭素を堆積させた後、マントルヒータ中にセットし $230^{\circ}C$ にて毎分25mLの空気を流しながら、炭素分解除去状況を観察し続けたところ、165時間で堆積させた炭素は完全に分解除去された。この結果から、 $230^{\circ}C$ 以上の煙道中に本フィルターを設置した場合、少量の炭素微粉の集塵と酸化燃焼が同時に実施されるため、フィルターは常にクリーニングされたフレッシュな状態を保つことになる。

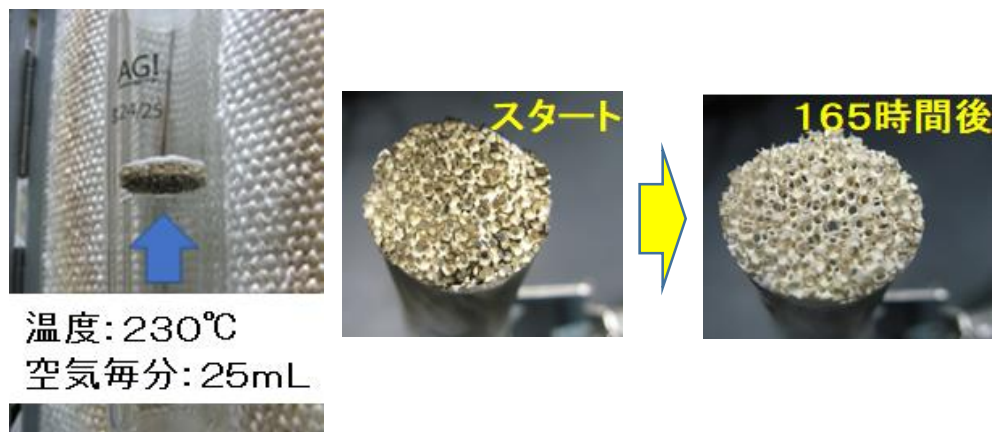


図3 多孔質セラミック上でのC燃焼結果.

以上より、開発した低温PM燃焼触媒をコーティングした多孔質セラミックスからなるフィルターを工場の煙道内や車のマフラー内に配置することで排ガス中のPM2.5やDPMを捕集し、排ガスの熱によって分解除去できる『セルフクリーニング型パーティキュレーションフィルター』の実現が可能であると考えます。

【論文情報】

論文名:

Improvement of low temperature carbon combustion catalyst characteristic caused by mixing Bi_2O_3 with Tl_2O_3
(Tl_2O_3 と Bi_2O_3 の混合による低温炭素燃焼触媒特性の改善)

著者:

Susumu Nakayama(中山 享)

論文掲載先:

Scientific Reports, 11, 9574 (2021). (※オープンアクセス誌)
<https://www.nature.com/articles/s41598-021-88776-6>

【その他、参考資料】

- [1] S. Nakayama et al., Journal of the Ceramic Society of Japan, **119**, 961–964 (2011).
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.961> (※オープンアクセス誌)
- [2] S. Nakayama et al., Journal of the Ceramic Society of Japan, **121**, 95–99 (2013).
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.121.95> (※オープンアクセス誌)
- [3] S. Nakayama et al., Ceramics International, **43**, 8538–8542 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.186>
- [4] S. Nakayama, M. Sakamoto, Thermochemica Acta, **647**, 81–85 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.12.005>
- [5] 特許第 5877491 号
(特許の名称「酸化触媒」、出願人: 高専機構、2016 年 2 月 5 日登録)

中山研究室ホームページ:

<http://www.chem.niihama-nct.ac.jp/~nakayama/index.html>

